

TCP법으로 제조된 나노결정형 Nd-Fe-B 분말의 특성에 미치는 환원공정의 영향

(Influence of reduction process on the properties of nano-crystalline Nd-Fe-B powders prepared by TCP)

선문대학교 재료화학공학과 이 대 훈*, 장 태 석
한국기계연구원 박 병 연, 최 철 진, 김 병 기

1. 서론

최근 전자통신산업 및 자동차산업의 발달에 따라 이에 요구되는 자석 부품들도 점차 고성능화, 소형화되어 가는 추세에 있다. 이와 같이 고성능화, 소형화되기 위해서는 자성재료의 화학적 조성의 조정은 물론, 결정입자 조정에 의한 자기 특성의 극대화를 도모하여야 한다. 따라서, 이러한 구조적, 화학적 요인들은 영구자석의 고성능화를 위해 자성분말 또는 결정립이 초미세화 함에 따라 자기 특성을 결정하는 중요한 요소로 작용하고 있으며, 이들 구조적 화학적 인자와 자기적 특성간의 상관관계를 정확히 규명하고 보다 잘 이해하는 것이 극대화된 자기 특성을 갖는 나노결정형 자성체를 개발하는데 절대적으로 필요하다. 본 연구에서는 최적의 나노결정형 Nd-Fe-B계 자성분말을 개발하기 위하여, 열화학공정(Thermo-Chemical Process)을 이용하여 나노결정형 Nd-Fe-B 자성분말을 제조하고, 이들의 공정변화에 따른 구조적, 화학적 인자들과 자기특성과의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

목표조성이 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 인 Nd-Fe-B 자성분말을 spray drying, ball milling, H_2 reduction, Ca reduction, washing을 포함하는 열화학적인 방법(TCP)으로 제조하였다. 이들 입자들의 형상 및 입도를 SEM과 TEM으로 관찰하였으며, DTA, EDX, XRD($Cu K\alpha$), ICP 분석을 통하여 상 변화 및 순도 등을 조사하였다. 자기특성은 최대인가자장 15 kOe인 VSM을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TCP법을 이용하여 Nd-Fe-B 자성분말을 제조할 때, Ca 환원공정은 $NdFeO_3$, Nd_2O_3 , Fe_2O_3 와 같은 각종 산화물들이 환원되고 확산이 일어나면서 강자성 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 형성되는 중요한 핵심 공정이므로, 이 과정에서 발생하는 상변화, 분말 크기 및 분말 형태의 변화가 최종 분말의 자기적 특성에 상당한 영향을 미친다. 우선, 분말과 Ca 입자와의 반응성을 높이기 위하여 Ca과 분말의 비율을 2:1로 하여 약 3 ton/cm^2 의 압력으로 성형한 다음 1000°C 에서 3시간동안 환원한 후 증류수를 이용하여 수세하였다. 이와 같이 제조된 분말은 불균일한 입자 분포는 물론, $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 가량의 조대한 입자가 다량 형성되었다. 또한 환원과정의 고온 분위기로 인해 잔류 calcium이 $Nd_2Fe_{14}B$ 입자 주위로 CaO 또는 Nd-rich 상과 결합한 Nd-Ca의 형태로 존재하여 자기특성을 저해하는 한가지 원인으로 분석되었다. 실제로 Ca과 함께 성형한 다음 환원과정을 마친 분말의 경우는 환원후 분말에서 소결현상이 발생하여, 환원공정후에는 분쇄를 위한 어느 정도의 ball-milling 과정이 필요하게 되었다. 한편, 단순히 Ca과 분말을 혼합만 하여 위와 동일한 조건에서 제조한 분말의 경우는 양상이 크기 바뀌어서, SEM 조사 결과 약 $1 \mu\text{m}$ 이내의 미세한 분말이 균일하게 분포하는 것이 확인되었다. 이 분말은 환원공정후에도 성형하여 환원한 분말과는 달리 미세한 분말형태로 존재하였다. TEM 조사결과 약 $0.7 \mu\text{m}$ 가량의 입자크기를 지닌 구형, 혹은 장방형 입자로 존재하는 것이 확인되었으며, 기존에 입자 주변에서 발생한 Ca의 오염도 더 이상 발견되지 않았다. 또한 이 분말은 HR TEM 조사를 통하여 약 수십 nm의

크기를 지닌 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ subgrain들이 모인 것으로 밝혀졌다. Ca 환원 직후의 분말은 $iH_c = 5.96 \text{ kOe}$, $B_r = 5.52 \text{ kG}$ 의 높은 자기특성을 얻을 수 있었으나, 수세공정을 거친 최종 분말은 수세 과정 중에 발생한 높은 발열반응으로 인해, 분말의 산화 및 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 구조적인 변화가 발생함에 따라 저조한 자기특성을 기록하였다.

또한, Ca 환원 방법의 변화에 따른 온도의 영향을 알아보기 위해서 Ca과 분말의 비율 2:1로 고정 한 다음 온도를 $850 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 환원한 후 분말의 특성들을 조사하였다. XRD 분석 결과, 환원 온도 변화에 따라 별다른 상변화는 일어나지 않았으나, 환원 온도가 증가함에 따라 점차 분말 입자의 크기가 증가하는 현상이 발생하였다. 그러나 입자크기가 가장 큰 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 환원한 경우라도 입자크기는 약 $1 \mu\text{m}$ 내외로서, 분말과 Ca을 성형하여 환원한 분말보다는 미세하였다. 자기특성은 환원 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 최대값을 기록하였으나 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 급격한 감소를 나타냈다.

위와 같이, Ca 환원공정의 변화를 통하여 나노결정질 Nd-Fe-B 분말의 제조에 대한 가능성을 한층 높일 수가 있었으며, 수세공정의 개선을 통하여 Ca 함량과 발열반응을 가능한한 억제할 수 있다면, 더욱 높은 자기특성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

TCP법을 이용하여 목표조성이 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 인 분말을 제조한 결과, 기존의 Ca 환원공정을 변화시켜 분말을 제조할 때, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 환원한 분말에서 약 5.9 kOe 의 높은 보자력을 얻을 수 있었다. 이때 분말 입자는 수십 nm의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ subgrain들이 뭉쳐진 약 $1 \mu\text{m}$ 이내의 미세한 입자로서 균일하게 분포하고 있었다.

5. 감사의 글

본 연구는 2001년도 민군겸용 기술사업(01-IT-MP-07)의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

- 1] C.S. Herget; Metal. Powd. Rep. 42, 1987, p 438.
- 2] S. Ram and J.C. Joubert; Appl. Phys. Lett. 61, 1992, p 613.
- 3] E. Claude, S. Ram, I. Gimenez, P. Chaudo, D. Boursier, and J.C. Joubert, IEEE Trans. Magn. 29, 1993, p 2767.
- 4] J.H. Lin, S.F. Liu, Q.M. Cheng, X.L. Qian, L.Q. Yang, and M.Z. Su; J. Alloys Compounds 249, 1997, p 237.
- 5] C.J. Chen, T.Y. Liu, Y.C. Hung, C.H. Lin, S.H. Chen, and C.D. Wu; J. Appl. Phys. 69, 1991, p 5501.
- 6] X.L. Dong, B.K. Kim, C.J. Choi, K.S. Park, and Z.D. Zhang; J. Mater. Res.; 16, 2001, p 1083.